

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juli 2003 (03.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/054204 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:
C08G 63/00, 63/02, 63/00

C12P 7/62,

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14454

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Dezember 2002 (18.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 63 163.4 20. Dezember 2001 (20.12.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WAGNER, Eva** [DE/DE]; Annastrasse 53, 64285 Darmstadt (DE).
BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstrasse 58, 67251 Freinsheim (DE). **HÄRING, Dietmar** [DE/DE]; Otto-Stabel-Str. 4/14.2, 67059 Ludwigshafen (DE).
KELLER, Peter [DE/DE]; Mozartstrasse 9, 66583 Spiesen-Elversberg (DE). **POUHE, Thomas** [DE/DE]; Alfred-Brehm-Strasse 6, 67071 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGHLY FUNCTIONAL, HYPER BRANCHED POLYESTER BY MEANS OF ENZYMATIC ESTERIFICATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHFUNKTIONELLER, HYPERVERZWEIGTER POLYESTER DURCH ENZYMATISCHE VERESTERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing highly functional, hyper branched polyester, characterised by the reaction of a reaction solution containing solvent and (a) one or more dicarboxylic acids or one or more derivatives thereof with one or more at least trifunctional alcohols, (b) or one or more tricarboxylic acids or high polycarboxylic acids or one or more derivatives thereof with one or more diols, (c) or one or more tricarboxylic acids or higher polycarboxylic acids or one or more derivatives thereof with one or more trifunctional alcohols, (d) or one or more di- or polyhydroxycarboxylic acids, (e) or one or more hydroxydicarboxylic acids or hydroxypolycarboxylic acids, or a mixture of at least two of the above-mentioned reaction solutions in the presence of an enzyme at temperatures greater than 60 °C and at a pressure which is greater than 500mbar.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung hochfunktioneller, hypervverzweigter Polyester, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionslösung, enthaltend Lösemittel und (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen (b) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen (c) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mindestens trifunktionellen Alkoholen (d) oder eine oder mehrere Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren, (e) oder eine oder mehrere Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren, oder Mischungen aus mindestens zwei der vorstehenden Reaktionslösungen in Gegenwart eines Enzyms bei Temperaturen über 60 °C bei Drucken über 500 mbar umsetzt.

WO 03/054204 A1

Verfahren zur Herstellung hochfunktioneller, hypervverzweigter Polyester durch enzymatische Veresterung

5 Beschreibung

Die vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochfunktioneller, hypervverzweigter Polyester, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Reaktionslösung, enthaltend Lösemittel
10 und

- (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen
15
- (b) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen
- 20 (c) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mindestens trifunktionellen Alkoholen
- (d) oder eine oder mehrere Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren,
25
- (e) oder eine oder mehrere Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren,

oder Mischungen aus mindestens zwei der vorstehenden Reaktions-
30 lösungen

in Gegenwart eines Enzyms bei Temperaturen über 60°C bei Drucken über 500 mbar umgesetzt.

35 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung hochfunktionelle, hypervverzweigte Polyester, erhältlich nach dem oben beschriebenen Verfahren, und die Verwendung der so erhaltenen hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyester in Beschichtungen, Lacken, Überzügen und Klebstoffen.

40 Modifizierte hochfunktionelle hypervverzweigte Polyester und Dendrimere auf Polyesterbasis sind als solche bekannt, siehe beispielsweise WO 96/19537, und werden bereits in einigen Anwendungen gebraucht, so beispielsweise als Schlagzähmodifikator. Dendrimere sind jedoch für den allgemeinen Gebrauch zu teuer, weil
45 die Synthesen hohe Anforderungen an Ausbeuten der Aufbaureaktionen und Reinheit der Zwischen- und Endprodukte stellen und für

den großtechnischen Gebrauch zu teure Reagenzien erfordern. Die Herstellung von durch konventionelle Veresterungsreaktionen hergestellten hyperververzweigten hochfunktionellen Polyestern erfordert üblicherweise recht drastische Bedingungen, vgl.

- 5 WO 96/19537, beispielsweise hohe Temperaturen und/oder starke Säuren. Dadurch kann es zu Nebenreaktionen wie beispielsweise Dehydratisationsreaktionen, Decarboxylationen und als Folge der Nebenreaktionen zu unerwünschten Verharzungen und Verfärbungen kommen.

10

- Als Veresterungsverfahren, die unter milden Bedingungen ablaufen können, sind einerseits solche unter Einsatz sehr teurer Aktivierungsreagenzien bekannt, wie beispielsweise Dicyclohexylcarbodiimid, weiterhin der Einsatz von Schutzgruppenchemie, die aber in großtechnischen Reaktionen unrentabel ist, und andererseits enzymatische Reaktionen, die jedoch nicht die gewünschten Produkte liefern. So ist aus GB 2 272 904 ein Verfahren zur Lipase-katalysierten Herstellung eines Polyesters bekannt, bei dem mindestens eine aliphatische Dicarbonsäure mit mindestens einem aliphatischen Diol oder Polyol oder mindestens eine aliphatische Hydroxycarbonsäure mit sich selbst zu Polyestern umgesetzt wird. Das Verfahren wird bei Temperaturen von 10 bis 60°C, bevorzugt bei 40 bis 45°C durchgeführt und liefert - auch beim Einsatz von Glycerin - bevorzugt unverzweigte Polyester (Seite 3, Zeile 26/27). Das in
- 25 GB 2 272 904 offengelegte Verfahren lässt sich daher zum gezielten Aufbau von linearen Polymeren nutzen. Pentaerythrit lässt sich in GB 2 272 904 offenbarten Verfahren nicht umsetzen (Seite 3, Zeile 28). Das Beispiel demonstriert die Synthese eines linearen Polyesters aus Adipinsäure und Butan-1,4-diol.

30

- In WO 94/12652 wird ein Verfahren zur enzymkatalysierten Synthese von Polyestern offenbart, das in Abwesenheit von Lösemitteln durchgeführt wird (Seite 3, Zeile 26). Dabei lassen sich zwei Verfahrensschritte unterscheiden. Im ersten Schritt werden aus
- 35 Diolen und Dicarbonsäuren oder verwandten Produkten enzymatisch Oligomere hergestellt. Anschließend wird das Enzym entweder zurückgewonnen und die Reaktion bei erhöhter Temperatur fortgesetzt, oder man lässt das Enzym in der Reaktionsmischung und erhöht die Temperatur, wobei man eine möglicherweise irreversible
- 40 Zerstörung des Enzyms in Kauf nimmt.

- In WO 98/55642 wird ein spezielles Verfahren zur enzymkatalysierten Synthese von Polyestern durch Umsetzung von entweder Hydroxycarbonsäuren oder aber aliphatischen Dicarbonsäuren mit aliphatischen Diolen oder Polyolen und optional eine aliphatische Hydroxycarbonsäure in einem Zweistufenverfahren, wobei man in der ersten Stufe - optional in Gegenwart von Wasser - die Ausgangspro-
- 45

dukte in einem molaren Verhältnis von 1:1 bis 1,1:1 umgesetzt und wobei das geträgerte Enzym vor der zweiten Stufe entfernt und recycelt wird, wobei die zweite Stufe bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird. Durch das offenbarte Verfahren werden sterisch gehinderte sekundäre Hydroxylgruppen nicht umgesetzt (Seite 7, Zeile 27/28), wobei die sekundäre Hydroxylgruppe von beispielsweise Glycerin als sterisch gehindert einzuordnen ist (Seite 8, Zeile 4), so dass bei der Umsetzung von Glycerin lineare Produkte erhalten werden.

10

WO 99/46397 offenbart die Synthese von Polyestern durch Umsetzung von beispielsweise eines Polyols mit zwei primären und mindestens einer sekundären Alkoholfunktion mit einer oder mehreren Di- oder Tricarbonsäuren in Gegenwart einer effektiven Menge einer Lipase, wobei bevorzugt bei reduziertem Druck gearbeitet wird, so dass man lineare Polyester erhält.

L.E. Iglesias et al. berichten in *Biotechnology Techniques* 1999, 13, 923, dass man lineare Polyester erhält, wenn man Glycerin mit Adipinsäure in Gegenwart eines Enzyms bei 30°C verestert.

20

B.I. Kline et al. berichten in *Polymer Mat. Sci. Eng.* 1998, 79, 35, dass man lineare Polyester erhält, wenn man Glycerin mit Adipinsäuredivinylester in Gegenwart eines Enzyms bei 50°C umsetzt.

25

H. Uyama berichtete auf einem Poster auf der Tagung "The Second International Dendrimer Symposium", ids-2, October 14-17, 2001, Universität Tokio, Japan, dass bei der Umsetzung von Polyazelaissäureanhydrid mit Glycerin in Gegenwart von *Candida antarctica* bei 60°C in Substanz zunächst lineare Oligomere gebildet wurden. Nach 3 Tagen wurde plötzlich ein starker Anstieg des Molekulargewichts beobachtet, und nach 7 Tagen konnten die Autoren einen hyperververzweigten Polyester mit einem Molekulargewicht von 34.000 g/mol erhalten. Derartige drastische Änderungen des Reaktionsverlaufs sind jedoch in großtechnischen Reaktionen unerwünscht, weil sie zu unkontrolliertem Verlauf von Reaktionen führen können.

35

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von hochfunktionellen, hyperververzweigten Polyestern bereit zu stellen, das die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet und durch das insbesondere unkontrollierte Änderungen der Reaktionsbedingungen verhindert werden. Es bestand weiterhin die Aufgabe, neue hochfunktionelle, hyperververzweigte Polyester, bereit zu stellen. Schließlich bestand die Aufgabe, neue Verwendungen für hochfunktionelle, hyperververzweigte Polyester bereit zu stellen.

45

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Aufgabe durch das eingangs definierte Verfahren gelöst werden kann.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine Reaktionslösung
5 umgesetzt, enthaltend

- (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere
Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens tri-
funktionellen Alkoholen
- 10 (b) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen
- 15 (c) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mindestens trifunktionellen Alkoholen
- (d) oder eine oder mehrere Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren,
- 20 (e) oder eine oder mehrere Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren,

oder Mischungen aus mindestens zwei der vorstehenden Reaktions-
25 lösungen umgesetzt.

Hochfunktionelle hyperververzweigte Polyester im Sinne der vorliegenden Erfindung sind molekular und strukturell uneinheitlich. Sie unterscheiden sich durch ihre molekulare Uneinheitlichkeit
30 von Dendrimeren und sind daher mit erheblich geringerem Aufwand herzustellen.

Zu den in Reaktionslösungen nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren gehören beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan- α,ω -dicarbonsäure, Dodecan- α,ω -dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure sowie cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure,
40

wobei die Dicarbonsäuren substituiert sein können mit einem oder mehreren Resten, ausgewählt aus

C₁-C₁₀-Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

Alkylengruppen wie Methylen oder Ethyliden oder

C₆-C₁₄-Arylgruppen wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

Als beispielhafte Vertreter für substituierte Dicarbonsäuren seien genannt: 2-Methylmalonsäure, 2-Ethylmalonsäure, 2-Phenylmalonsäure, 2-Methylbernsteinsäure, 2-Ethylbernsteinsäure, 2-Phenylbernsteinsäure, Itaconsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure.

Weiterhin gehören zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren ethylenisch ungesättigte Säuren wie beispielsweise Maleinsäure und Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

Weiterhin lassen sich Gemische von zwei oder mehreren der vorgenannten Vertreter einsetzen.

Die Dicarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder in Form von Derivaten einsetzen.

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- gemischte Anhydride mit anderen Carbonsäuren, beispielsweise mit Essigsäure,
- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-

Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- und Dialkylester,

- ferner Mono- und Divinylester sowie

5

- gemischte Ester, bevorzugt Methylethylester.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Dicarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Dicarbonsäuren einzusetzen.

Besonders bevorzugt setzt man Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mono- oder Dimethylester ein. Ganz besonders bevorzugt setzt man Adipinsäure ein. Ebenfalls ganz besonders bevorzugt setzt man kommerziell erhältliche Gemische aus Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure ein.

20

Als mindestens trifunktionelle Alkohole lassen sich beispielsweise einsetzen: Glycerin, Butan-1,2,4-triol, n-Pentan-1,2,5-triol, n-Pentan-1,3,5-triol, n-Hexan-1,2,6-triol, n-Hexan-1,2,5-triol, n-Hexan-1,3,6-triol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan oder Di-Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit; Zuckeralkohole wie beispielsweise Mesoserythrit, Threitol, Sorbit, Mannit oder Gemische der vorstehenden mindestens trifunktionellen Alkohole. Bevorzugt verwendet man Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Pentaerythrit.

30

Nach Variante (b) in Reaktionslösungen einsetzbare Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren sind beispielsweise 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure sowie Mellitsäure.

35

Die Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen.

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

40

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,

- gemischte Anhydride mit anderen Carbonsäuren, beispielsweise mit Essigsäure,

45

- Mono-, Di- oder Trialkylester, bevorzugt Mono-, Di- oder Trimethylester oder die entsprechenden Mono-, Di- oder Triethylester; aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- Di- und Triester, ferner Mono-, Di- oder Trivinylester
- sowie gemischte Methylethylester.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Tri- oder Polycarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Tri- oder Polycarbonsäuren einzusetzen.

Als Dirole für Reaktionslösungen nach Variante (b) der vorliegenden Erfindung verwendet man beispielsweise Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Butan-2,3-diol, Pentan-1,2-diol, Pentan-1,3-diol, Pentan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Pentan-2,3-diol, Pentan-2,4-diol, Hexan-1,2-diol, Hexan-1,3-diol, Hexan-1,4-diol, Hexan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,5-diol, Heptan-1,2-diol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,5-Hexadien-3,4-diol, Cyclopentandiole, Cyclohexandiole, Inositol und Derivate, (2)-Methyl-2,4-pentandiol, 2,4-Dimethyl-2,4-Pentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pinacol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylenglykole $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Polypropylenglykole $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Gemische von zwei oder mehr Vertretern der voranstehenden Verbindungen, wobei n eine ganze Zahl ist und $n = 4$. Dabei kann eine oder auch beide Hydroxylgruppen in den vorstehend genannten Diolen auch durch SH-Gruppen substituiert werden. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Propan-1,2-diol sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.

Nach Variante (c) umsetzbare Reaktionslösungen enthalten beispielsweise ein oder mehrere Triole und eine oder mehrere Tetracarbonsäuren oder ein oder mehrere Derivate derselben. Man kann nach Variante (c) auch eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder ein oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren tetrafunktionellen Alkohol umsetzen. Die Umsetzung von einem trifunktionellen Alkohol, mit einer Tricarbonsäure oder Derivaten gelingt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise dann,

wenn die Hydroxylgruppen oder die Carboxylgruppen voneinander stark abweichende Reaktivitäten aufweisen.

Die Molverhältnis Hydroxylgruppen zu Carboxylgruppen bei den 5 Varianten (a) bis (c) betragen 3:1 bis 0,3:1, bevorzugt 2:1 bis 0,5:1, insbesondere 1,5:1 bis 0,66:1.

Nach Variante (d) umsetzbare Reaktionslösungen enthalten eine oder mehrere Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren, die mindestens 2 10 Hydroxylgruppen pro Molekül aufweisen, beispielsweise Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Weinsäure, 3,4-Dihydroxyhydrozimtsäure, 2,3-Dihydroxybenzoesäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure und 2,6-Dihydroxybenzoesäure oder Gemische derselben.

15 Nach Variante (e) umsetzbare Reaktionslösungen enthalten eine oder mehrere Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren, beispielsweise Weinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, 4-Hydroxyphthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure oder Gemische derselben.

20 Die Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren bzw. Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren aus den Varianten (d) und (e) lassen sich entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen.

25 Unter Derivaten von in Reaktionslösungen nach den Varianten (d) und (e) eingesetzten Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren bzw. Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren werden bevorzugt verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer, dimerer oder auch 30 polymerer Form,
- cyclische Dimerisierungsprodukte,
- Ester mit anderen Carbonsäuren, beispielsweise mit Essig- 35 säure,
- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso- 40 Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleitete Ester,
- ferner Mono- und Divinylester sowie
- 45 - gemischte Ester, bevorzugt Methylethylester.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es gleichfalls möglich, Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren bzw. Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren bzw. Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren einzusetzen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es gleichfalls möglich, Mischungen aus mindestens zwei der vorstehenden Reaktionslösungen der Varianten (a) bis (e) umzusetzen, beispielsweise eine Mischung aus einer Reaktionslösung nach Variante (a) mit einer Reaktionslösung nach Variante (d) oder (e).

Unter Reaktionslösung werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung in Variante (a) bis (c) die Mischungen aus

- Hydroxylgruppen- und Carboxylgruppen tragenden Verbindungen,
- Lösemittel
- sowie gegebenenfalls Additiven verstanden.

Im Falle von Variante (d) und (e) werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Mischungen aus

- einer oder mehreren Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren bzw. Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren oder entsprechenden Derivaten
- mit Lösemittel

sowie gegebenenfalls Additiven als Reaktionslösungen bezeichnet.

Vorzugsweise arbeitet man so, daß man das während der Reaktion entstehende Wasser entfernt, bevorzugt arbeitet man in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv, das man zu Beginn der Reaktion zusetzt. Geeignet sind beispielsweise schwach saure Kieselgele, schwach saure Aluminiumoxide, Molekularsiebe, insbesondere Molekularsieb 4Å, MgSO_4 und Na_2SO_4 . Der Einsatz starker Kieselgele ist ebenfalls denkbar. Man kann auch während der Reaktion weiteres Wasser entziehendes Mittel zufügen oder Wasser entziehendes Mittel durch frisches Wasser entziehendes Mittel ersetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Enzyms durchgeführt. Bevorzugt ist die Verwendung von Lipasen oder Esterasen. Gut geeignete Lipasen und Esterasen sind z.B. aus *Burkholderia Alantarii*, *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*,
5 *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, *pig pancreas*, *pseudomonas* spp., *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*,
10 *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* oder Esterase von *Bacillus* spp. und *Bacillus thermoglucosidasius*. Besonders bevorzugt ist *Candida antarctica* Lipase B. Die aufgeführten Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

15 Bevorzugt setzt man das Enzym in immobilisierter Form ein, beispielsweise auf Kieselgel oder Lewatit®. Verfahren zur Immobilisierung von Enzymen sind an sich bekannt, beispielsweise aus Kurt Faber, "Biotransformations in organic chemistry", 3. Auflage
20 1997, Springer Verlag, Kapitel 3.2 "Immobilization" Seite 345-356. Immobilisierte Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

Die Menge an immobilisiertem eingesetztem Enzym beträgt 0,1 bis
25 20 Gew.-%, insbesondere 10-15 Gew.-%, bezogen auf die Masse der insgesamt eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen über 60°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 100°C
30 oder darunter. Bevorzugt sind Temperaturen bis 80°C, ganz besonders bevorzugt von 62 bis 75°C und noch mehr bevorzugt von 65 bis 75°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Lösemit-
35 tels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomeren-
40 gemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind ganz besonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methyl-ethylketon und Methylisobutylketon.

Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt mindestens 5 Gew.-
45 Teile, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 50 Gew.-Teile und besonders bevorzugt mindestens 100 Gew.-Teile. Mengen von über 10.000

Gew.-Teile Lösemittel sind nicht erwünscht, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Drucken oberhalb von 500 mbar durchgeführt. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck oder leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise bei Drucken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 4 Stunden bis 6 Tage, bevorzugt 5 Stunden bis 15 5 Tage und besonders bevorzugt 8 Stunden bis 4 Tage.

Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Enzyms und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei vermindertem Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die nach 25 dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyester. Sie zeichnen sich durch geringe Anteile an Verfärbungen und Verharzungen aus. Zur Definition von hyperverzweigten Polymeren siehe auch: P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, 30 No.1, 1-8. Unter "hochfunktionell hyperverzweigt" wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung jedoch verstanden, dass bei nach den Varianten (a) bis (c) in mindestens 20 mol-% jeder zweiten Monomereinheit, bei nach den Varianten (d) und (e) in jeder Monomereinheit eine Verzweigung mit einer funktionellen 35 Gruppe vorliegt.

Die erfindungsgemäßen Polyester haben ein Molekulargewicht M_n von 1000 bis 30.000 g/mol, bevorzugt 2000 bis 20.000, besonders bevorzugt 3000 bis 7000 und ganz besonders bevorzugt 4000 g/mol. 40 Die Polydispersität beträgt 1,2 bis 50, bevorzugt 1,4 bis 40, besonders bevorzugt 1,5 bis 30 und ganz besonders bevorzugt bis 10.

Die erfindungsgemäßen hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester sind carboxyterminiert, carboxy- und Hydroxylgruppen-terminiert und vorzugsweise Hydroxylgruppen-terminiert und können zur 45 niert und vorzugsweise Hydroxylgruppen-terminiert und können zur

12

Herstellung z.B. von Klebstoffen, Beschichtungen, Schaumstoffen, Überzügen und Lacken vorteilhaft eingesetzt werden.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung
5 der erfindungsgemäßen hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyester zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten, beispielsweise Polycarbonaten, Polyurethanen, Polyethern und linearen Polyestern. Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Hydroxylgruppen-terminierten hochfunktionellen,
10 hypervverzweigten Polyester zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten, wie z.B. Polycarbonaten oder Polyurethanen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung
15 der erfindungsgemäßen hochfunktionellen hypervverzweigten Polyester sowie der aus hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyestern hergestellten Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte als Komponente von Klebstoffen, Beschichtungen, Schaumstoffen, Überzügen und Lacken. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden
20 Erfindung sind Klebstoffe, Beschichtungen, Schaumstoffe, Überzüge und Lacke, enthaltend die erfindungsgemäßen hochfunktionellen hypervverzweigten Polyester oder aus den erfindungsgemäßen hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyestern hergestellte Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte. Sie zeichnen sich durch
25 hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften aus.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Beispiel 1

30 In einem 1-l-Rundkolben wurden 105,2 g (0,72 mol) Adipinsäure und 55,2 g (0,60 mol) Glycerin in absoluten Dioxan (300 g) gelöst. Danach wurde mit Molsieb (30 g, 0,4 nm) versetzt und immobilisierte Lipase aus *Candida Antarctica B* (Novozym® 435, 20 g) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 70°C für 95 h bei Atmosphä-
35 rendruck gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Enzym abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck erhielt man 138 g eines farblosen, zähflüssigen Öls, das sich gut in THF lösen ließ.

40

$M_n = 3180$ g

$M_w = 30052$ g

Säure-Zahl: 42 mg KOH/ g

45 Polydispersität: 9,5 bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol-Eichung

Beispiel 2

In einem 100-ml-Rundkolben wurden 6,78 g Azelainsäure (36 mmol) und 2,76 g Glycerin (30 mmol) in 40 g absolutem Dioxan in Gegenwart von Novozym® 435 (1,5 g) und Molekularsieb (4 g, 0,4 nm) miteinander umgesetzt. Nach 5 Tagen Rühren bei 70°C wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Enzym abfiltriert und das Lösemittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt 7,9 g eines farblosen Öls, das sich gut in THF lösen ließ.

10

 $M_n = 4743 \text{ g}$ $M_w = 8614 \text{ g}$

Säure-Zahl: 161 mg/KOH/g

Polydispersität: 1,8

15

Beispiel 3

In einem 100-ml-Rundkolben wurden 25,1 g Adipinsäuredimethylester (144 mmol) mit 11,1 g Glycerin (120 mmol) in absolutem THF (20 ml) unter Zugabe von Novozym® 435 (5 g) und Molekularsieb (30 g, 0,4 nm) bei 70°C und Atmosphärendruck umgesetzt. Nach 5 Tagen wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Enzym abfiltriert und das Lösemittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt 20,5 g eines farblosen Öls, das sich gut in THF lösen ließ.

25

 $M_n = 8630 \text{ g}$ $M_w = 91,743 \text{ g}$

Säure-Zahl: 6,2 mg/KOH/g

Polydispersität: 1,1

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hochfunktioneller, hyperververzweigter Polyester, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Reaktionslösung, enthaltend Lösemittel und
- (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen
- (b) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen
- (c) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen
- (d) oder eine oder mehrere Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren,
- (e) oder eine oder mehrere Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren,
- oder Mischungen aus mindestens zwei der vorstehenden Reaktionslösungen in Gegenwart eines Enzyms bei Temperaturen über 60°C bei Drucken über 500 mbar umgesetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das bei der Reaktion entstehende Wasser entfernt.
3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Enzym um eine Lipase handelt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Lipase um Candida antarctica Lipase B handelt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Enzym in immobilisierter Form einsetzt.

15

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen über 60°C bis 80°C arbeitet.

5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Derivate der Di- Tri- oder Polycarbonsäuren die jeweiligen Methyl- oder Ethylester einsetzt.

8. Hochfunktionelle, hypervverzweigte Polyester, erhältlich nach
10 einem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche.

9. Verwendung von hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyestern nach einem der vorangehenden Ansprüche zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten.

15

10. Verwendung von hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyestern nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder von aus hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyestern hergestellten Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten nach Anspruch 9 in Klebstoffen, Beschichtungen, Schaumstoffen, Lacken und Überzügen.

20

11. Klebstoffe, Beschichtungen, Schaumstoffe, Lacke und Überzüge nach Anspruch 10.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C12P7/62 C08G63/00 C08G63/02 C08G83/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C12P C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, EMBASE, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 03, 3 Apr11 2002 (2002-04-03) & JP 2001 316466 A (TOYO INK MFG CO LTD), 13 November 2001 (2001-11-13) abstract -& JP 2001 316466 A (TOKYO INK MFG CO LTD) 13 November 2001 (2001-11-13) siehe Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1-11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 May 2003

Date of mailing of the international search report

27/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Douschan, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/14454

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 05, 14 September 2000 (2000-09-14) & JP 2000 041692 A (TOYO INK MFG CO LTD), 15 February 2000 (2000-02-15) abstract -& JP 2000 041692 A (TOKYO INK MFG CO LTD) 15 February 2000 (2000-02-15) siehe die Zusammenfassung -----	1-11
X	GB 2 272 904 A (BAXENDEN CHEM LTD) 1 June 1994 (1994-06-01) cited in the application siehe insbesondere Seiten 3-7. the whole document -----	1-11
X,P	S. SKARIA ET AL.: "Enzyme-Catalyzed Synthesis of Hyperbranched Aliphatic Polyesters" MACROMOL. RAPID COMMUN., vol. 23, no. 4, March 2002 (2002-03), pages 292-296, XP002239798 siehe insbesondere S. 203. the whole document -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14454

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001316466	A	13-11-2001	NONE	
JP 2000041692	A	15-02-2000	NONE	
GB 2272904	A	01-06-1994	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14454

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C12P7/62 C08G63/00 C08G63/02 C08G83/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C12P C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, EMBASE, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 03, 3. April 2002 (2002-04-03) & JP 2001 316466 A (TOYO INK MFG CO LTD), 13. November 2001 (2001-11-13) Zusammenfassung -& JP 2001 316466 A (TOKYO INK MFG CO LTD) 13. November 2001 (2001-11-13) siehe Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/05/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Douschan, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14454

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 05, 14. September 2000 (2000-09-14) & JP 2000 041692 A (TOYO INK MFG CO LTD), 15. Februar 2000 (2000-02-15) Zusammenfassung -& JP 2000 041692 A (TOKYO INK MFG CO LTD) 15. Februar 2000 (2000-02-15) siehe die Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1-11
X	<p>GB 2 272 904 A (BAXENDEN CHEM LTD) 1. Juni 1994 (1994-06-01) in der Anmeldung erwähnt siehe insbesondere Seiten 3-7. das ganze Dokument</p> <p>---</p>	1-11
X,P	<p>S. SKARIA ET AL.: "Enzyme-Catalyzed Synthesis of Hyperbranched Aliphatic Polyesters" MACROMOL. RAPID COMMUN., Bd. 23, Nr. 4, März 2002 (2002-03), Seiten 292-296, XP002239798 siehe insbesondere S. 203. das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14454

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2001316466 A	13-11-2001	KEINE	
JP 2000041692 A	15-02-2000	KEINE	
GB 2272904 A	01-06-1994	KEINE	